

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 2¹⁾

Die thermische Stabilität tetrasubstituierter Bernsteinsäuredinitrile²⁾

Werner Barbe, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt *

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 18. Juni 1982

Die Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter der Thermolyse von zehn, teilweise cyclischen Tetraalkylbernsteinsäuredinitrilen und von *meso*-2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril wurden bestimmt. Die Beziehungen zwischen ΔG^\ddagger (300°C), ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger der Thermolyse einerseits und der Änderung der Spannungsenthalpie im Dissoziationsprozeß andererseits werden aufgezeigt. Ein Kraftfeldverfahren zur Abschätzung der Spannungsenthalpie von α -Cyanalkylradikalen wird beschrieben. Es ist gelungen, die für die Triebkraft der Dissoziation der Bernsteinsäuredinitrile verantwortlichen sterischen Effekte von den Resonanzeffekten der Radikale quantitativ zu separieren. Für die Resonanzenergie tert. α -Cyanalkylradikale ergibt sich der Wert 5.3 kcal · mol⁻¹ in Übereinstimmung mit den neuesten Lit.-Daten.

Substituent Effects on the C–C-Bond Strength, 2¹⁾

The Thermal Stability of Tetrasubstituted Succinonitriles²⁾

Rate constants and activation parameters for the thermolysis reaction of ten, partly cyclic tetraalkylsuccinonitriles and of *meso*-2,3-dimethyl-2,3-diphenylsuccinonitrile were determined. Relationships between ΔG^\ddagger (300°C), ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger of the thermolysis reaction on the one hand and the change in strain enthalpy during bond dissociation on the other are pointed out. A force field procedure for the estimation of the strain in α -cyanoalkyl radicals is presented. A quantitative separation of the steric and resonance effects responsible for the thermal dissociation process was achieved successfully. A resonance energy of 5.3 kcal · mol⁻¹ was deduced for tertiary α -cyanoalkyl radicals in agreement with the most recent literature data.

In früheren Publikationen^{3,4)} haben wir gezeigt, daß sich aus den Aktivierungsenthalpien der CC-Bindungsdissoziation die Stabilisierungsenergie der entstehenden Radikale ableiten läßt, wenn man den Einfluß der Grundzustandsspannung berücksichtigt. Dies ist durch die Feststellung linearer Beziehungen zwischen Aktivierungsenthalpien und Spannungsenthalpien der verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen gelungen. Für tertiäre und sekundäre Benzylradikale wurden auf diesem Weg Stabilisierungsenthalpien von 8.4 ± 1.2 kcal/mol abgeleitet^{3,5,6)}. Dieses Verfahren soll nun zur Bestimmung der Stabilisierungsenergie tert. α -Cyanalkylradikale verwendet werden, da die in der Lit. angegebenen Werte dieser Stabilisierungsenergie stark schwanken und teilweise durch polare und andere Effekte verfälscht sind¹⁾.

In einer vorangehenden Publikation haben wir über tetraalkylierte Bernsteinsäuredinitrile **1** berichtet¹⁾, über die Bestimmung ihrer Spannungsenthalpie H_{sp} durch Ver-

Hauptprodukte waren in allen Beispielen die **4a** und **6a** entsprechenden Abfangprodukte sowie die vom Solvens abgeleiteten Dimeren **7**. Die **5a** entsprechenden α,β -ungesättigten Nitrile konnten nicht analysiert werden, vermutlich weil sie schnelle Folgereaktionen eingehen. Typische, durch quantitative GC-Analyse bestimmte und qualitativ mit Hilfe von Vergleichsproben bzw. durch GC-MS-Kopplungsexperimente erhaltene Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Produkte der Thermolyse der Bernsteinsäuredinitrile **1** (Angabe in mol/mol **1**)

Nr. 1	R ¹	R ²	SH	(NC)R ¹ R ² CH 4	(NC)R ¹ R ² CS 6	S-S 7
a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	1.4	—	a)
b ^{b)}	CH ₃	C ₂ H ₅	Tetralin	1.85	a)	a)
d ^{b)}	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Tetralin	1.9	0.1	0.9
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	1.6 – 1.9	—	a)
h	—[CH ₂] ₄ —	—	Tetralin	0.8	0.8	a)
i	—[CH ₂] ₅ —	—	Tetralin	1.5	—	1.1
k	—[CH ₂] ₆ —	—	Tetralin	1.4	0.3	0.9

a) Nicht bestimmt. — b) *meso*-Verbindung.

Die Thermolysen wurden in ca. 0.1 M Lösung über 10 Halbwertszeiten im Bereich derjenigen Temperatur durchgeführt, bei der $\tau_{1/2} = 1$ h gilt. Die zu **1** isomeren Ketenimine, z. B. **3a**, sind unter diesen Bedingungen nicht beständig⁸⁾. Es wurden im GC keine weiteren flüchtigen Produkte in Ausbeuten $\geq 5\%$ festgestellt, insbesondere keine Produkte, die durch Abspaltung einer Seitenkette im Primärschritt der Reaktion zu deuten wären.

Eine kinetische Verfolgung der Thermolyse der Bernsteinsäuredinitrile **1** durch zeitabhängige Messung der Konzentration an **1** oder ähnliche Verfahren ist nur dann aussagekräftig, wenn die Rekombination der α -Cyanalkylradikale zu **1** durch die Anwesenheit wirksamer Abfänger verhindert wird und die Käfigrekombination⁹⁾ des primär entstehenden Radikalpaares aus zwei α -Cyanalkylradikalen keine Rolle spielt.

Da die Thermolysetemperaturen der Bernsteinsäuredinitrile sehr hoch sind, d. h. zwischen 270 und 400 °C liegen, kann man mit nur geringem Anteil an Käfigrekombination rechnen⁹⁾. Die Viskosität des Mediums ist sehr klein und die Trennung des Radikalpaares durch Diffusion schnell, sie konkurriert daher erfolgreich mit der Primärrekombination⁹⁾. Der Käfigeffekt bei der Thermolyse von α -Cyanazoverbindungen in Chlorbenzol bei 80 °C ist gut untersucht⁸⁾. Er führt ebenfalls über ein Radikalpaar aus zwei α -Cyanalkylradikalen — die allerdings durch ein Stickstoffmolekül getrennt sind — und erreicht bei der vergleichsweise höheren Viskosität nur ca. 20%. Auch die Feststellung, daß die Zerfallskonstanten der Dinitrile **1** kaum vom verwendeten Abfänger abhängen, belegt, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion im wesentlichen nur durch den Spontanzerfall k_1 in Schema 1 bestimmt wird und weder durch Käfigrekombination noch durch induzierten Zerfall⁷⁾ verfälscht wird.

Die kinetischen Messungen wurden entweder gaschromatographisch anhand der Abnahme der Konzentration von **1** durchgeführt²⁻⁶⁾ oder mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie DSC¹⁰⁾, in welcher der mit der Thermolyse verbundene Wärmefluß bei steigender Temperatur des Reaktionsgefäßes gemessen wird. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Kinetik des thermischen Zerfalls der Bernsteinsäuredinitrile 1

1	R ¹	R ²	Solvens (Fänger)	Methode ^{a)}	$\Delta T^\circ C / n^b$	$T^\circ C^c$ $\tau_{1/2} = 1 \text{ h}$	$\Delta G^\ddagger (300^\circ C)$ [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [e.u.]	$H_{sp}^{d)}$ [kcal · mol ⁻¹]
a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	GC	40/7	367	49.5	51.5 ± 2.9	3.5 ± 4.6	7.2
b ^{e)}	CH ₃	C ₂ H ₅	Tetralin	GC	11/3	—	46.8	51.7	8.5	10.7
c ^{e)}	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	GC	40/5	326	46.3	52.0 ± 1.0	10.1 ± 1.7	10.2
d ^{e)}	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Tetralin	GC	33.1/5	302	44.2	52.0 ± 1.0	13.6 ± 1.8	12.9
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	GC	40/5	297	43.7	52.2 ± 0.6	14.7 ± 1.0	15.7
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Decan/ Thiophe- nol	GC	20/3	—	—	54.8	20.5	—
f ^{e)}	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	GC	40.5/6	269	41.3	47.7 ± 0.7	11.3 ± 1.3	18.0
g	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Tetralin	GC	10/3	—	36.0	41.0	8.9	23.8
h	—	[CH ₂] ₄ —	Tetralin	GC	40/5	396	51.1	48.3 ± 2.2	-4.9 ± 3.4	18.6 (3.8 ^{g)})
i	—	[CH ₂] ₅ —	Mesitylen	GC	30/3	—	51.2	51.1 ± 0.9	-0.2 ± 1.3	—
k	—	[CH ₂] ₆ —	Tetralin	GC	40/5	380	51.6	60.6 ± 1.8	15.8 ± 2.7	9.7 (7.2 ^{g)})
l ^{h)}	CH ₃	C ₆ H ₅	Mesitylen	GC	40/5	305	44.5	48.9 ± 1.2	7.7 ± 2.1	27.9 (11.8 ^{g)})
l ^{h)}	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	DSC	25	150	30.9	36.1 ± 1.3	9.2 ± 2.8	12.7
l ^{h)}	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>o</i> -Dichlor- benzol	„Isome- risierung“	—	—	—	42.4 ± 1.0 ¹¹⁾	17 ¹¹⁾	—

a) GC = gaschromatographische Verfolgung der Konzentration von 1; DSC: Messung des Wärmeflusses während der Thermolyse bei ansteigender Temperatur nach Lit.¹⁰⁾; „Isomerisierung“ = Verfolgung der *meso* → *DL*-Isomerisierung in *o*-Dichlorbenzol bei 125, 150 und 175°C¹¹⁾. — b) Temperaturbereich der kinetischen Messungen und Anzahl der Messungen. — c) Temperaturangabe bei der Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1 \text{ h}$. — d) Mit dem Kraftfeld MM2 berechnete Spannungsenthalpie¹⁾ für Vergleiche mit exp. Daten s. Lit.¹⁾. — e) *meso*-Diastereomeres. — f) *DL*-Diastereomeres. — g) Diese Spannungsenthalpien wurden vermindert um die doppelte Spannungsenthalpie des Cycloalkans gleicher Ringgröße (MM2-Wert).

Es zeigt sich, daß die gesättigten Bernsteinsäuredinitrile **1a–k** zwischen 270 und 390°C mit der Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1$ h zerfallen. Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger liegen in dieser Reihe zwischen 36 und 52 kcal · mol⁻¹, die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger zwischen 41 und 60 kcal · mol⁻¹, und die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger schwanken stark zwischen -5 und +20 e.u. Die Tatsache, daß die meisten Aktivierungsparameter durch kinetische Messungen über einen Temperaturbereich von 40°C bestimmt wurden, und das Auftreten nur relativ kleiner statistischer Fehler^{12,13} zeigen, daß es sich hierbei um reale Schwankungen handelt, die nicht durch Meßungenauigkeiten verursacht sind und daher diskutiert und interpretiert werden sollten.

2. Grundzustandsspannung und thermische Stabilität

Um den Zusammenhang zwischen thermischer Stabilität und Spannungsenthalpie im Grundzustand der Dinitrile **1** zu prüfen, wurden in Abb. 1 für die nichtcyclischen aliphatischen Dinitrile **1a–g** die Aktivierungsenthalpien der Thermolyse ΔH^\ddagger gegen die Spannungsenthalpien H_{sp} aus Tab. 2 aufgetragen.

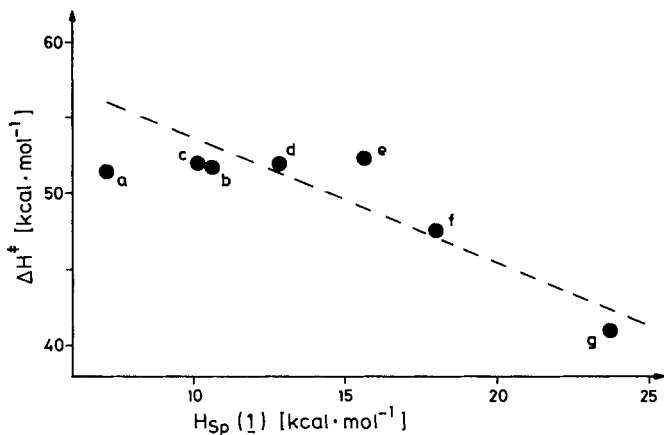


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und der Spannungsenthalpie H_{sp} der Dinitrile **1a–g**.

Man stellt eine nur mäßige Korrelation fest, die durch die Ausgleichsgerade

$$\Delta H^\ddagger = 58.7 (\pm 2.5) - 0.64 (\pm 0.17) H_{sp} \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

mit $r = 0.83$ beschrieben wird. Die Ursache der geringen Präzision dieser Korrelation liegt sicher auch darin, daß sich die Spannungsenthalpien H_{sp} bzw. die ihnen zugrundeliegenden Bildungsenthalpien ΔH_f° auf Standardbedingungen (25°C) beziehen, die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger aber bei wesentlich höherer Temperatur T gemessen wurden. Zur genauen Analyse des Zusammenhanges zwischen beiden Größen müßte daher eine der beiden nach dem üblichen thermodynamischen Formalismus^{14a}) auf eine gemeinsame Bezugstemperatur T oder 25°C umgerechnet werden. In den hierzu verwendeten Gleichungen

$$\Delta H_{298}^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - \int_{298}^T \Delta C_p^\ddagger dt \quad \text{bzw.} \quad \Delta H_f^T = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^T C_p dt$$

ist C_p die molare Wärmekapazität von **1** in der Gasphase und ΔC_p^* die Änderung der Wärmekapazität im Aktivierungsprozess der Reaktion^{14b)}. Diese entscheidenden Größen lassen sich jedoch nicht ohne weiteres messen. Eine Abschätzung der C_p -Werte nach dem Verfahren der statistischen Thermodynamik¹⁴⁾ scheitert vor allem an mangelnder Information über die niederfrequenten Schwingungen dieser gespannten Verbindungen¹⁵⁾ und einfache additive Inkrementverfahren zur Berechnung thermodynamischer Funktionen^{14c)} bleiben naturgemäß auf ungespannte Moleküle beschränkt. Eine einigermaßen sinnvolle Lösung dieses Problems¹⁵⁾ wird dadurch möglich, daß die Hauptbeiträge^{14c)} zu ΔC_p^* , das sind die Beiträge der Translation, der inneren und äußeren Rotation, der Schwingung und der Symmetrie, dieselben sind, die den Betrag von ΔS^* determinieren. Es konnte gezeigt werden¹⁴⁾, daß deshalb die Temperaturabhängigkeit von ΔH^* und $T\Delta S^*$ etwa gleich groß ist, was als „compensating effect“ bezeichnet wurde^{14b)}. Da in der Gibbs'schen Beziehung

$$\Delta G_T^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

die beiden Terme umgekehrte Vorzeichen haben, sollte sich der Temperatureffekt auf ΔG^* annähernd kompensieren^{14c,2b)}. Daher darf es auch nicht verwundern, daß die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* (300°C) eine wesentlich bessere Korrelation mit H_{sp} (25°C) gibt als ΔH^* , wie es aus Abb. 2 und der Präzision ihrer Ausgleichsgeraden ($r = -0.97$) für die Dinitrile **1a – g** deutlich wird¹⁶⁾.

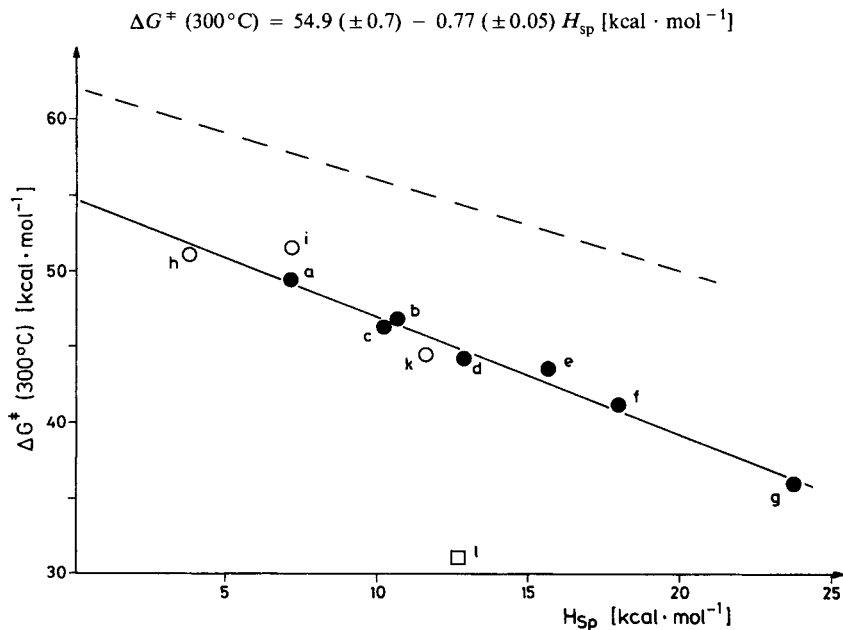


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse und der Spannungsenthalpie H_{sp} der Succinonitrile **1**. Die ausgezogene Ausgleichsgerade gilt für die Verbindungen **1a – g**, die gestrichelte für die Hexaalkylethane **8**

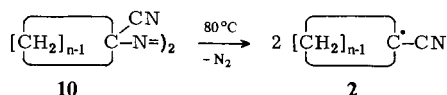
Die Beziehung in Abb. 2 zeigt, daß auch bei den Bernsteinsäuredinitrilen **1a–g** die Grundzustandsspannung der entscheidende Faktor ist, der die abgestufte thermische Stabilität in dieser Reihe bestimmt. Entsprechende Beziehungen waren früher bei der Thermolyse verschiedener Typen von Kohlenwasserstoffen festgestellt worden^{3,4,5,17)} und aus dem Vergleich dieser Beziehungen ergeben sich wichtige Erkenntnisse. So läßt sich aus den unterschiedlichen Achsenabschnitten der $\Delta G^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelation von **1** und der ebenfalls in Abb. 2 dargestellten Korrelationsgeraden für die Hexaalkylethane¹⁷⁾ **8**

$$\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 62.4 (\pm 0.7) - 0.64 (\pm 0.03) H_{sp}$$

die Stabilisierungsenthalpie der Radikale **2** im Vergleich zu tert. Alkylradikalen ableiten (s. Kap. 5)

Außer der Möglichkeit, einen grundlegenden Einblick in den Prozeß der CC-Bindungsspaltung zu bekommen, hat Abb. 2 auch zur Voraussage der thermischen Stabilität von bisher nicht bekannten Dinitrilen **1** Bedeutung. Für *meso*-2,3-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethylbernsteinsäuredinitril ($H_{sp} = 32.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), läßt sich so $\Delta G^\ddagger = 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h}) = 130^\circ\text{C}$ abschätzen. Schließlich sind in Abb. 2 auch die Ergebnisse der Thermolysen der 1,1'-Bicycloalkyl-1,1'-dicarbonitrile **1h–k** aufgenommen. Dabei wurden allerdings um die Ringspannung der Dinitrile bereinigte Spannungsenthalpien H_{sp} verwendet, indem von der mit dem Kraftfeld MM2 berechneten Spannungsenthalpie zweimal die Spannungsenthalpie des entsprechenden Cycloalkans gleicher Ringgröße¹⁸⁾ abgezogen wurde. Die Abweichungen von der für die offenkettigen Dinitrile **1a–g** abgeleiteten Korrelationsgeraden sind dem *i*-strain-Effekt¹⁹⁾ auf die Thermolyse zuzuordnen, also der Änderung der Ringspannung bei Einführen des sp^2 -hybridisierten Radikalzentrums in ein gesättigtes Cycloalkan.

Der so abgeleitete *i*-strain-Effekt auf die freie Aktivierungsenthalpie ist in Tab. 3 für die Succinonitrile **1h–k** aufgelistet. Es ist befriedigend, daß ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von *Overberger*^{19,20)} bei der Thermolyse cyclischer *trans*- α -Cyan-azoverbindungen **10** festgestellter Einfluß der Ringgröße auf ΔG^\ddagger besteht (s. Tab. 3).



Tab. 3. Vergleich des *i*-strain-Effektes auf die Thermolyse der 1,1'-Bicycloalkyl-1,1'-dicarbonitrile **1h–k** und der *trans*- α -Cyan-azocycloalkane **10**

Ringgröße <i>n</i>		5	6	7
$\Delta\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C})$	1 ^{a)}	-0.9	+2.2	-1.3
$\Delta\Delta G^\ddagger (80^\circ\text{C})$	10 ^{b)}	+0.4	+2.2	-1.4

^{a)} Aus Abweichungen von der Korrelationsgeraden in Abb. 2 berechnet. – ^{b)} $\Delta\Delta G_{10}^\ddagger = \Delta G_{10}^\ddagger (80^\circ\text{C}) - \Delta G_{10}^\ddagger (80^\circ\text{C})_{\text{Azoisobutyronitril}}^{20)}$.

In beiden Reaktionen entstehen dieselben Radikale. Der Einfluß der Ringgröße auf den Zerfall von **10** ist ausschließlich dem *i*-strain zuzuschreiben, weil die beiden Ringe durch die *trans*-ständige Anordnung an der Azogruppe nicht direkt miteinander in räumliche Wechselwirkung treten können.

Daß die Übereinstimmung des Ringgrößeneffektes in den beiden Thermolysereaktionen der Tabelle trotz der stark verschiedenen Thermolysetemperaturen so gut ist, dürfte wieder dem „compensating effect“^{14b)} zuzuschreiben sein.

3. Aktivierungsentropie und interne Rotation

Schwieriger zu diskutieren sind die relativ stark variierenden Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger von **1a–g** in Tab. 2. Man stellt keinen direkten Zusammenhang zwischen ΔS^\ddagger und H_{sp} fest, sondern allenfalls trendmäßig ein paralleles Ansteigen beider Größen. *Benson*^{14c)} hat die Beiträge zur Aktivierungsentropie der Dissoziation von Ethan in zwei Methylradikale analysiert und festgestellt, daß der Hauptbetrag durch den eigentlichen Bindungsbruch, d.h. die Zunahme der Freiheitsgrade der Rotation der entstehenden Radikale auf Kosten von Schwingungsfreiheitsgraden zustandekommt. Bei den hier bearbeiteten Succinonitrilen **1** sollten jedoch zwei weitere Faktoren Bedeutung besitzen:

1. Bei der Bildung resonanzstabilisierter Radikale wie **2** aus **1** ist der den Radikalen geometrisch sicher bereits naheliegende Übergangszustand durch die ebene Anordnung des konjugierten Systems in **2** im Vergleich zu einfachen Alkylradikalen versteift. Dies sollte zu einer Erniedrigung von ΔS^\ddagger führen. Die Größenordnung dieses Effekts dürfte ca. 3 e.u. betragen^{14d)}. In der Tat fand man für die Thermolyse der Dinitrile **1** durchweg niedrigere Werte der Aktivierungsentropie (Mittelwert $\overline{\Delta S^\ddagger} = 10$ e.u.) als bei der Thermolyse hexaalkylsubstituierter Ethane **8** (Mittelwert $\overline{\Delta S^\ddagger} = 16$)¹⁷⁾.

2. Durch die starke Gruppenthäufung an der zentralen CC-Bindung in der Verbindungsklasse **1** sind die Barrieren der Rotation um diese Bindung und in den Seitenketten relativ hoch¹⁾. Weil diese Rotationen im Übergangszustand der Thermolyse weitgehend freigesetzt werden sollten, ist hiernach mit einer Erhöhung von ΔS^\ddagger der Thermolyse zu rechnen, je sperriger die Substituenten in **1** sind. Die in Tab. 4 zusammengestellten Werte der Rotationsbarrieren¹⁾ und ihr Vergleich mit den Aktivierungsentropien der Thermolyse ΔS^\ddagger zeigen diesen Zusammenhang qualitativ auf. Unter der sicher

Tab. 4. Der Einfluß von Rotationsbarrieren in **1** auf die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger des homolytischen Zerfalls

1 ^{a)}	R ¹	R ²	Rotationsbarriere ^{b)}		ΔS^\ddagger (exp.) ^{c)} [e.u.]	Beitrag zu ΔS^\ddagger [e.u.] ^{d)}
			C _q –C _q	C _q –C _α		
a	CH ₃	CH ₃	5.0	–	3.5	1.4
b	CH ₃	C ₂ H ₅	6.1	7.6	8.5	5.7
c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6.3	7.8	10.1	7.3
d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	7.2	7.7	13.6	(>7.9) ^{e)}
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	11.8	8.3	14.7	10.5
f	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	7.3	8.6	11.3	6.1
g	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	^{f)}	9.8	8.9	–

^{a)} *meso*-Verbindung bei R¹ ≠ R². – ^{b)} Durch Kraftfeldrechnungen mit dem Kraftfeld MM2 bestimmt¹⁾; angegeben ist die höchste Barriere, d.i. die Enthalpiedifferenz der Konformationen mit $\Theta = 0$ (ekliptische Nitrilgruppen) und $\Theta = 60^\circ$ für Rotationen um die zentrale C_q–C_q-Bindung und entsprechend für die Bindung zwischen dem zentralen C_q und den daran gebundenen C_α-Atomen der Seitenkette. Angaben in kcal · mol⁻¹ für die *anti*-Konformation. – ^{c)} Siehe Tab. 2. – ^{d)} Siehe Text: der Betrag stellt die Summe der Beiträge für alle Bindungen dar, der durch Aufhebung der Rotationsbarrieren verursacht wird. – ^{e)} Rotationsbarrieren C_α–C_β ≈ 4 kcal · mol⁻¹ geschätzt. – ^{f)} Aus technischen Gründen nicht zu berechnen^{b)}.

nicht korrekten Annahme, daß die im Edukt vorhandenen Rotationsbarrieren im Zuge der Bindungsdissoziation völlig aufgehoben werden, läßt sich der hierdurch verursachte Beitrag zu ΔS^\ddagger mit Hilfe der aus Kraftfeldrechnungen ermittelten Rotationsbarrieren in 1^1) abschätzen²¹⁾. Diese Schätzwerte sind in Tab. 4 zum Vergleich aufgenommen. Das Auftreten relativ hoher Rotationsbarrieren in hochverzweigten Molekülen hat demnach sicher einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger des thermischen Zerfalls dieser Verbindungen. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität kommt diesem Phänomen auch für die Radikalrekombination Bedeutung zu^{2,23,24)}.

In der Reihe der 1,1'-Bicycloalkyl-1,1'-dicarbonitrile **1h** – **k** schwankt die Aktivierungsentropie der Thermolyse besonders stark (s. Tab. 2). Der besonders niedrige Wert für **1h** (ΔS^\ddagger 0 bis -5 e. u.) erklärt sich wohl damit, daß der wenig flexible Cyclopentanring bei der Dissoziation von **1h** keine wesentliche Zunahme der internen Rotation gestattet.

4. Spannungsabnahme im Verlauf der Dissoziation

Der in Abb. 2 nachgewiesene Zusammenhang zwischen der Grundzustandsspannung H_{sp} (25°C) der Bernsteinsäuredinitrile **1a** – **g** und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger (300°C) ihrer thermischen Dissoziation ist durch die Abnahme an Spannung, d. i. der Van-der-Waals-Repulsion aller Substituenten sowie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Nitrilgruppen, im Zuge der Dehnung der zentralen C – C-Bindung verursacht. Aus der Steigung der Korrelationsgeraden (-0.77 ± 0.05) folgt allerdings, daß ΔG^\ddagger (300°C) nur um $77 \pm 5\%$ des Betrages der Grundzustandsspannung H_{sp} (25°C) von **1a** – **g** erniedrigt wird. Bei der Thermolyse von Kohlenwasserstoffen^{3-5,17)} war die Steigung der $\Delta G^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelationen mit -0.64 weniger steil (s. z. B. Abb. 2). Dies wird verständlich, wenn man ΔG^\ddagger nicht mit der Grundzustandsspannung H_{sp} (**1**), sondern mit der Abnahme an Spannungsenthalpie im Zuge der Bindungsdissoziationsspannung^{4,22)} $D_{sp} = H_{sp}(\mathbf{1}) - 2H_{sp}(\mathbf{2})$ in Beziehung setzt, welche die in den Radikalen **2** verbleibende Restspannung $H_{sp}(\mathbf{2})$ berücksichtigt. $H_{sp}(\mathbf{2})$ ermittelten wir näherungsweise durch Kraftfeldrechnungen (s. Tab. 5).

Tab. 5. Spannungsenthalpien ($H_{sp}(\mathbf{2})$) der Radikale **2** nach Kraftfeldrechnung und die bei der Thermolyse von **1** freigesetzte Dissoziationsspannung ($D_{sp}(\mathbf{1})^a$) in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

	R ¹	R ²	$H_{sp}(\mathbf{2})$	$D_{sp}(\mathbf{1})^a$
a	CH ₃	CH ₃	0.27	6.3
b	CH ₃	C ₂ H ₅	0.38	9.5
c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0.14	9.9
d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	0.37	11.8
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.35	14.6
f	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0.76	16.1
g	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	1.46	20.9
h	–[CH ₂] ₄ –		4.97	8.7
i	–[CH ₂] ₅ –		1.30	7.1
k	–[CH ₂] ₆ –		5.66	16.6

^{a)} $D_{sp} = H_{sp}(\mathbf{1}) - 2H_{sp}(\mathbf{2})^{22)}$.

Die Ausweitung des für Alkylradikale entwickelten Rechenverfahrens^{25,4)} auf α -Cyanalkylradikale erfordert Abschätzungen der Struktur und Flexibilität dieses mit der CN-Gruppe konjugierten Radikalzentrums. Die Kraftfeldparameter wählten wir so (s. exp. Teil), daß sich für die nichtcyclischen Radikale **2a – g** weitgehend ebene Geometrien mit \dot{C} – CN-Bindungen von 135 pm ergaben. Als wesentliches Resultat wurde festgestellt, daß die errechneten H_{sp} -Werte für **2a – g** sowohl von der Variation dieser neu eingeführten Kraftfeldparameter als auch von der Steilheit des Potentials der Out-of-Plane-Deformation²⁵⁾ weitgehend unabhängig sind.

Die Spannungsenthalpien der Radikale **2a – g** ergeben sich vorwiegend aus den Van-der-Waals-Repulsionen der Alkylgruppen, deren ausgezeichnete Parametrisierung im verwendeten MM2-Kraftfeld^{25a)} inzwischen gut belegt wurde²⁶⁾. Wie aufgrund des kleinen Raumbedarfs der CN-Gruppe erwartet, sind die H_{sp} -Werte der α -Cyanalkylradikale **2a – g** sehr klein. Bei der Dissoziation der nichtcyclischen Bernsteinsäuredinitrile **1a – g** wird daher die Spannungsenthalpie zu höherem Anteil freigesetzt als bei den früher untersuchten Kohlenwasserstoffthermolysen^{3–5)}. Die Korrelation von ΔG^\ddagger gegen D_{sp} in Abb. 3

$$\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 55.2 (\pm 0.09) - 0.88 (\pm 0.06) D_{sp} [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

besitzt deshalb eine nur leicht höhere Steigung als die $\Delta G^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelation der Abb. 2. Die entsprechende $\Delta G^\ddagger/D_{sp}$ -Korrelation der Tetraalkylethane weist eine Steigung von 0.80 auf⁴⁾.

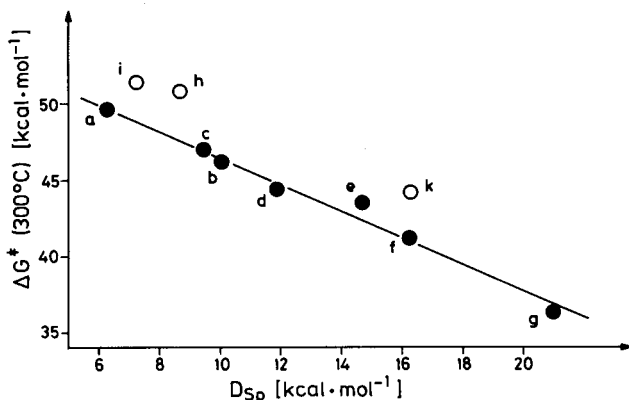


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse und der freigesetzten Dissoziationsspannung der Succinonitrile **1**. Die ausgezogene Ausgleichsgerade gilt für die Verbindungen **1a – g**

In Übereinstimmung mit allen anderen untersuchten Kohlenwasserstoffen^{3–5)} wirken sich also ca. 80 – 90% der insgesamt freigesetzten Dissoziationsspannung reaktivitätserhöhend aus – die Restspannung von ca. 15% bleibt im Übergangszustand erhalten. Der Interpretation dieses Phänomens sind durch die eingeschränkte Vergleichbarkeit der Enthalpien, die sich auf verschiedene Temperaturen beziehen (s. Kap. 2), Grenzen gesetzt. Man könnte aber nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität für die Rückreaktion, die Dimerisation von **2**, auf eine leichte ΔG^\ddagger -Barriere schließen, die allerdings nur bei der Bildung höher gespannter Bernsteinsäuredinitrile nachweisbar

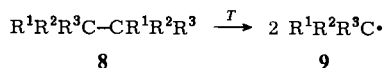
sein sollte. Es ist allerdings nicht zu entscheiden (s. Kap. 2), ob es sich bei dieser postulierten Behinderung der Rekombination^{23,24)} um einen Enthalpie- oder einen Entropie-Effekt handelt.

Die berechneten Spannungsenthalpien der α -Cyanocycloalkylradikale **2h** – **k** gestatten nun, die Bi-cycloalkylverbindungen **1h** – **k** ohne zusätzliche Korrektur (s. o.) in den Reaktionsvergleich einzubeziehen. Man erkennt in Abb. 3, daß die Dissoziationsspannung D_{sp} die abgestufte Reaktivität dieser cyclischen Homologen ausgezeichnet wiedergibt. Dies darf als Bestätigung des i-strain-Konzeptes¹⁹⁾ bei der Bildung von Cycloalkylradikalen angesehen werden.

Die gleichmäßige Abweichung der drei cyclischen Verbindungen von der Korrelationsgeraden könnte auf eine Unterbewertung der H_{sp} -Werte in den (leicht abgewinkelten) cyclischen Radikalen **2h** – **k** um ca. $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ hindeuten. Wir verzichten jedoch auf eine Adaption des Kraftfeldes, bevor nicht eindeutige Meßdaten zur weiteren Optimierung des Kraftfeldes für α -Cyanalkylradikale vorliegen.

5. Resonanzenergie von α -Cyanalkylradikalen

Aus Abb. 2 läßt sich, wie in der Einleitung bereits erläutert, der Einfluß einer α -Cyangruppe auf die Stabilität von tert. Alkylradikalen quantitativ bestimmen. Zusätzlich zur Funktion der freien Aktivierungsenthalpie des Zerfalls der Succinonitrile **1a** – **g** von der Spannungsenthalpie ist die bereits früher¹⁷⁾ bestimmte entsprechende Funktion des homolytischen Zerfalls hexaalkylierter Ethane **8** in tert. Alkylradikale **9** in Abb. 2 eingezeichnet.



Die Korrelationsgerade des Zerfalls der Succinonitrile **1a** – **g** liegt deshalb niedriger als die der Kohlenwasserstoffe **8**, weil erstere in resonanzstabilisierte α -Cyanalkylradikale zerfallen. Wegen der unterschiedlichen Restspannung in den tert. Alkylradikalen **9** einerseits und den α -Cyanalkylradikalen **2** andererseits (s. o.) definiert man den Zahlenwert der Resonanzenergie der tert. α -Cyanalkylradikale am besten als Differenz der Achsenabschnitte der beiden Korrelationsgeraden ($H_{sp} \rightarrow 0$). Da es sich dabei um freie Aktivierungsenthalpien handelt, müssen die Resonanzenergien H_R nach der Beziehung

$$2 H_R = \Delta\Delta G^\ddagger - T\Delta\Delta\bar{S}^\ddagger$$

ermittelt werden; dies ergibt bei Verwendung der mittleren Aktivierungsentropien $\bar{\Delta S}^\ddagger$ der beiden Reaktionen

$$H_R = 1/2 [62.4 - 54.9 + 574 (16.2 - 10.8) \cdot 10^{-3}] = 5.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Einführung einer α -ständigen CN-Gruppe stabilisiert demnach ein tert. Alkylradikal um $5.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ²⁷⁾. Dieser Wert für die Resonanzstabilisierung in α -Cyanalkylradikalen darf als besonders verlässlich gelten. Er wurde aus einer Vielzahl experimentell gemessener Geschwindigkeitskonstanten für eine einfache Radikalbildungsreaktion mit klar definiertem Reaktionsverlauf erhalten: der Homolyse von symmetrisch substituierten C – C-Bindungen.

Neuere Lit.-Daten, gewonnen aus anderen Reaktionen, liegen zwischen 4.5 und 6.5 kcal · mol⁻¹ 28–30).

Die Thermolyse des *meso*-2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitrils (**11**) führt zu α -Cyan- α -phenylethylradikalen **2** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅), die nicht nur durch den Cyansubstituenten, sondern zusätzlich durch den Phenylrest stabilisiert sind. In Übereinstimmung damit liegt der Punkt für die Thermolyse dieser Verbindung im $\Delta G^*/H_{sp}$ -Diagramm der Abb. 2 um 14.9 kcal · mol⁻¹ in ΔG^* tiefer als ein Punkt gleicher Spannungsenthalpie auf der Korrelationsgeraden der Succinonitrile **1a–g**. Daraus ergibt sich pro α -Phenylrest eine Stabilisierungsenthalpie von ≈ 7.5 kcal · mol⁻¹. Das ist 1 kcal · mol⁻¹ weniger, als es aus der Thermolyse der 1,2-Diphenyltetraalkylethane⁵⁾ abgeleitet worden war. Da **11** das einzige untersuchte phenylsubstituierte Bernstein-säuredinitril ist, sind die beiden Ergebnisse innerhalb der Aussagekraft der Methode gleichwertig. Man darf daher annehmen, daß Phenyl- und Cyansubstituenten bei der Stabilisierung eines Radikalzentrums weitgehend additiv wirken.

Die Feststellung dieser Arbeit, daß auch für die Thermolyse der Bernsteinsäuredinitrile **1** sterische Effekte und Resonanzeffekte quantitativ separiert werden können, fordert dazu auf, weitere Substituenteneffekte wie z. B. die von Carbonester- oder Alkoxy-Gruppen in gleicher Weise zu analysieren.

Schließlich sollte sich dieses Verfahren auch dazu eignen, zu prüfen, ob capto-dative Substitution³¹⁾ an einem Radikalzentrum zu einer, über das additive hinausgehenden Stabilisierung führt, wie es von *Viehe* vermutet wird³¹⁾, oder nicht. Arbeiten hierzu sind im Gange.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. E. Schaller, Gödecke AG, Freiburg, für die Ausführung der GC-MS-Kopplungsanalysen.

Experimenteller Teil

Die gaschromatographischen Messungen wurden mit Fraktometern F 20 B und F 22 der Fa. Perkin-Elmer ausgeführt, die mit Integratoren Autolab der Fa. Vidar oder Minigrator der Fa. Spectra Physics verbunden waren. Die GC-MS-Kopplungsanalysen wurden mit Kapillarchromatographie im Massenspektrometer 4000 der Fa. Finnigan durchgeführt. Die DSC-Messungen wurden mit einem Kalorimeter DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer vorgenommen, die kinetischen Messungen in einem selbst konstruierten Zinn-Thermostaten mit elektronischer Regeleinheit DTC 2/CK 01 der Fa. Oxford Electronic Instruments. Zur Auswertung der kinetischen Messungen diente ein HP 9835 Computer der Fa. Hewlett-Packard mit eigenen Programmen^{2b)}.

Die Darstellung der Bernsteinsäuredinitrile wurde bereits beschrieben¹⁾.

Analyse der Thermolyseprodukte der Succinonitrile **1**

Zur Analyse der Zerfallsprodukte wurden 0.02–0.2 M Lösungen der Dinitrile **1** in Tetralin bzw. Mesitylen entgast und unter N₂ in kleinen Ampullen ca. 10 h auf die Temperatur erhitzt, bei der die Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1$ h ist (s. Tab. 2). Die qualitative Analyse erfolgte durch GC, wenn Vergleichsproben verfügbar waren, oder durch GC-MS-Kopplungsanalyse^{2b)}. Die Zuordnung der Produkte **6** bei den Thermolysen von **1d** und **1h** wurde in Analogie zu **1k** sowie durch qualitative Schlußfolgerungen nach Retentionszeit und Aufspaltung der Peaks vorgenommen^{2b)}. Die quanti-

tativen Analysen wurden gaschromatographisch mit innerem Standard auf Silikonöl-, Carbowax- oder Reoplex-Kolonnen durchgeführt^{2b)}. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Kinetische Messungen

Die Methode der gaschromatographisch durchgeführten kinetischen Messungen wurde bereits früher^{2b,3-6,17)} beschrieben. Tetralin wurde durch mehrfaches Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Kalilauge und anschließende Fraktionierung in einer Drehbandkolonne unter 15 Torr N₂ gereinigt. Die Reinheit betrug 99%. Mesitylen „Gold Label“ der Fa. Aldrich wurde direkt verwendet, es erwies sich nach GC als >99.5% rein. Die Temperaturschwankung während der Messungen war $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$. Als innerer Standard diente in den meisten Fällen ein *n*-Alkan. Das zur Auswertung benutzte Rechenprogramm Kinetik 80 ist ein BASIC-Programm^{2b)}, das Ausgleichsgeraden $\ln c_0/c$ gegen t berechnet, wobei Ausreißer durch einen Nalimov-Test¹³⁾ erkannt werden.

Die Kinetik der Thermolyse von **11** wurde mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie¹⁰⁾ gemessen. In einem speziellen druckdichten Großraumpfännchen³²⁾ wurden 50 μl einer Lösung von *meso*-**11** (13.0 mg/ml) in Tetralin mit 2.5 K/min aufgeheizt, wobei als Referenz-Probe 50 μl reines Tetralin diente. Zur Berechnung der Zerfallskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die Beziehung

$$k(T) = \frac{(dH/dt)_T}{A - a}$$

verwendet, wobei $(dH/dt)_T$ die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung (in mcJ/s) bei einer bestimmten Temperatur T , A die gesamte Peak-Fläche im $\Delta H/dt$ gegen T -Diagramm (in mcJ) und a die in der Zeit t entwickelte Wärmemenge (in mcJ) bedeuten. Die Auswertung der Meßkurven erfolgte durch schrittweise (0.5°C) Integration der eingeschlossenen Fläche, wobei die Grundlinie als Gerade angenommen wurde. Die Auftragung der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ nach Eyring ergab eine Kurve mit einem linearen Bereich von 371–482 K. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter wurden nur die Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ aus diesem linearen Teil der Kurve verwendet.

Die Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 2, die Ergebnisse der Einzelmessungen in Tab. 6.

Tab. 6. Kinetik der Thermolyse der Succinonitrile (NC)R¹R²C–CR¹R²(CN) **1**

Nr.	R ¹	R ²	Solvens	T ($^\circ\text{C}$)	$k \pm \sigma_k$ (10^{-4}s^{-1})	Methode
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	350.0	0.649 \pm 0.016	GC
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	360.0	1.28 \pm 0.08	GC
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	370.0	1.96 \pm 0.09	GC
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	375.0	3.21 \pm 0.23	GC
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	380.0	5.54 \pm 0.17	GC
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	388.0	7.00 \pm 0.34	GC
1a	CH ₃	CH ₃	Tetralin	390.0	7.64 \pm 0.49	GC
<i>meso</i> - 1b	CH ₃	C ₂ H ₅	Tetralin	337.0	2.65	GC
<i>meso</i> - 1b	CH ₃	C ₂ H ₅	Tetralin	328.0	1.44	GC
<i>meso</i> - 1b	CH ₃	C ₂ H ₅	Tetralin	348.0	5.98	GC
<i>meso</i> - 1c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	310.0	0.579 \pm 0.027	GC
<i>meso</i> - 1c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	320.0	1.24 \pm 0.07	GC
<i>meso</i> - 1c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	330.0	2.93 \pm 0.21	GC
<i>meso</i> - 1c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	340.0	7.30 \pm 0.64	GC
<i>meso</i> - 1c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Tetralin	350.0	11.0 \pm 0.5	GC
<i>meso</i> - 1d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Tetralin	286.8	0.553 \pm 0.009	GC
<i>meso</i> - 1d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Tetralin	296.8	1.40 \pm 0.07	GC
<i>meso</i> - 1d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	Tetralin	306.8	2.63 \pm 0.09	GC

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹	R ²	Solvens	T (°C)	k ± σ _k (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	Methode
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	316.8	6.40 ± 0.10	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	319.9	7.38 ± 0.37	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	270.0	0.192 ± 0.003	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	280.0	0.443 ± 0.010	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	290.0	1.10 ± 0.05	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	300.0	2.53 ± 0.05	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Tetralin	310.0	5.66 ± 0.24	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Decan/ Thiophenol	280.0	0.782	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Decan/ Thiophenol	290.0	1.87	GC
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Decan/ Thiophenol	300.0	4.62	GC
meso-1f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tetralin	250.0	0.391 ± 0.23	GC
meso-1f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tetralin	260.0	0.855 ± 0.034	GC
meso-1f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tetralin	270.0	1.89 ± 0.11	GC
meso-1f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tetralin	280.0	4.39 ± 0.24	GC
meso-1f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tetralin	290.0	10.1 ± 0.40	GC
meso-1f	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tetralin	290.5	10.6 ± 0.20	GC
1g	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	Tetralin	210.1	2.32	GC
1g	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	Tetralin	200.0	0.92	GC
1g	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	Tetralin	220.0	5.64	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Tetralin	370.0	0.430 ± 0.010	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Tetralin	378.0	0.755 ± 0.025	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Tetralin	390.0	1.28 ± 0.04	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Tetralin	400.0	2.57 ± 0.10	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Tetralin	410.0	4.38 ± 0.23	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Mesitylen	370.0	0.523 ± 0.012	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Mesitylen	390.0	1.75 ± 0.06	GC
1h	-[CH ₂] ₄ -	-	Mesitylen	400.0	3.28 ± 0.09	GC
1i	-[CH ₂] ₅ -	-	Tetralin	360.0	0.443 ± 0.016	GC
1i	-[CH ₂] ₅ -	-	Tetralin	370.0	0.891 ± 0.020	GC
1i	-[CH ₂] ₅ -	-	Tetralin	380.0	1.89 ± 0.04	GC
1i	-[CH ₂] ₅ -	-	Tetralin	390.0	4.31 ± 0.15	GC
1i	-[CH ₂] ₅ -	-	Tetralin	400.0	7.58 ± 0.33	GC
1k	-[CH ₂] ₆ -	-	Mesitylen	279.8	0.240 ± 0.033	GC
1k	-[CH ₂] ₆ -	-	Mesitylen	289.8	0.612 ± 0.028	GC
1k	-[CH ₂] ₆ -	-	Mesitylen	299.9	1.25 ± 0.08	GC
1k	-[CH ₂] ₆ -	-	Mesitylen	309.8	2.41 ± 0.16	GC
1k	-[CH ₂] ₆ -	-	Mesitylen	319.8	5.65 ± 0.85	GC
1l	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	160.9	5.32	DSC
1l	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	165.9	9.36	DSC
1l	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	170.9	15.74	DSC
1l	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	175.9	25.36	DSC
1l	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	180.9	38.47	DSC
1l	CH ₃	C ₆ H ₅	Tetralin	185.9	54.53	DSC

EFF-Berechnungen

Die Berechnung der Spannungsenthalpie der Bernsteinsäuredinitrile und der Vergleich mit experimentellen Daten wurde bereits beschrieben¹⁾. Für Berechnungen an den α-Cyanalkylradikalen (2) verwendeten wir das Programm MM2^{25a)} mit allen darin enthaltenen Potentialfunktionen und Kraftkonstanten^{18,25)}. Zusätzlich fügen wir für die Struktureinheit $\dot{C} - \text{CN}$ neue

Kraftkonstanten ein (Einheiten und Bezeichnung wie in Lit.^{25a)}): Bindungsdehnung: $\dot{C}-CN$: $r_0 = 1.35$, $k = 9.6$; $\dot{C}-C$: $r_0 = 1.434$, $k = 4.4$; Winkeldeformation: $C-\dot{C}-C$: $\theta_0 = 120$, $k = 0.47$; Out-of-Plane-Deformation: $\dot{C}-CN$: $k = 1.0$, $\dot{C}-C$: $k = 0.15$; Torsionspotential: $NC-\dot{C}-C-C$: $V_3 = 0.50$, $NC-\dot{C}-C-H$: $V_3 = 0.25$. Die Spannungsenthalpien der Radikale **2** entsprechen den Differenzen zum ungespannten Normwert (vgl. Lit.¹⁾). Dieser wurde aus den α -Cyanmethyl- und α -Cyanethylradikalen abgeleitet, denen eine Spannungsenthalpie von $0.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugeschrieben wird.

- 1) 1. Mitteil.: W. Barbe, H.-D. Beckhaus, H.-J. Lindner und C. Rüchardt, Chem. Ber. **116**, 1017 (1983), vorstehend.
- 2) Aus den Dissertationen: ^{2a)} H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975. – ^{2b)} W. Barbe, Univ. Freiburg 1981.
- 3) C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980), und dort zit. Lit.
- 4) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 5) G. Kratt, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, in Vorbereitung.
- 6) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **112**, 1808 (1979).
- 7) Als induzierten Zerfall bezeichnet man eine Kettenreaktion, an der das Substrat **1** teilnimmt. Siehe z. B. E. S. Huyser, Free Radical Chain Reactions, 1. Aufl. S. 262 ff., Wiley-Interscience, New York 1970.
- 8) G. S. Hammond und H. P. Waits, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1911 (1964); G. S. Hammond, O. D. Trapp, R. T. Keys und D. L. Neff, ebenda **81**, 4878 (1959); C.-H. S. Wu, G. S. Hammond und J. M. Wright, ebenda **82**, 538 (1960); G. S. Hammond, C.-H. S. Wu, O. D. Trapp, J. Warkentin und R. T. Keys, ebenda **82**, 5394 (1960).
- 9) T. Koenig und H. Fischer in Free Radicals, (J. K. Kochi Herausg.) Bd. 1, 1. Aufl., S. 157, Wiley-Interscience, New York 1973.
- 10) ^{10a)} O. Nuyken, J. Gerum und R. Steinhäuser, Makromol. Chem. **180**, 1497 (1979). – ^{10b)} D. Braun, W. Brendlein und F. Quella, Monatsh. Chemie **110**, 699 (1979). – ^{10c)} C. Filliatre, B. Maillard und J. J. Villenave, Thermochim. Acta **43**, 339 (1981), und frühere Mitteilungen.
- 11) L. I. Petersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2677 (1967); Zur Auswertung s. jedoch R. W. Bennett, D. L. Wharry und T. H. Koch, ebenda **102**, 2345 (1980).
- 12) Die Aktivierungsparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, jedoch mit Wichtung der k -Werte in Anlehnung an R. J. Cvetanovic und D. L. Singleton, Int. J. Chem. Kinet. **9**, 481 (1977), unter Anwendung des Ausreißertests nach Nalimov¹³⁾ ausgewertet.
- 13) Siehe z. B. R. Kaiser und T. Gottschalk, Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten, 1. Aufl., S. 18, BI Hochschultaschenbücher, Band 774, Mannheim 1972.
- 14) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., J. Wiley, New York 1976: ^{14a)} S. 32 ff. – ^{14b)} S. 13. – ^{14c)} S. 38. – ^{14d)} S. 21. – ^{14e)} S. 99. – ^{14f)} S. 100.
- 15) Die Berechnung von C_p und S^0 hochverzweigter Kohlenwasserstoffe nach dem EFF-Verfahren wird z. Zt. versucht, H.-D. Beckhaus, J. M. A. Baas und B. van de Graaf, in Vorbereitung.
- 16) Der früher von uns nicht erkannte „compensating effect“ ist auch für die früher festgestellten besseren Korrelationen zwischen ΔG^\ddagger und H_{sp} als zwischen ΔH^\ddagger und H_{sp} ^{3,4,17)} verantwortlich.
- 17) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- 18) Es wurden bewußt die mit dem Kraftfeld MM2 berechneten Spannungsenthalpien der Cycloalkane verwendet: s. hierzu N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 19) C. Rüchardt, Steric Effects in Free Radical Chemistry, Top. Current Chem. **88**, 1 (1980), und zit. Lit.
- 20) C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lilker und J. Herbert, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2078 (1953).
- 21) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics, 2. Aufl. S. 440 ff., McGraw Hill Co., New York 1961.
- 22) Dissertation, S. Hellmann, Univ. Freiburg 1982.
- 23) Zum Problem der Rekombination von α -Cyanalkylradikalen wird gesondert berichtet^{2b)}; W. Barbe und C. Rüchardt, Makromol. Chem., Manuskript eingereicht.

- ²⁴⁾ Siehe hierzu: *M. J. Gibian* und *R. C. Corley*, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973); *J. M. Hay*, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1175; *K.-H. Eichin*, *K. J. McCullough*, *H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, *Angew. Chem.* **90**, 987 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 934 (1978); *K.-H. Eichin*, *H.-D. Beckhaus*, *S. Hellmann*, *H. Fritz*, *E.-M. Peters*, *K. Peters*, *H.-G. v. Schnering* und *C. Rüchardt*, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ²⁵⁾ ^{25a)} *N. L. Allinger* und *Y. H. Yuh*, QCPE Programm Nr. 395 (1980). – ^{25b)} *H.-D. Beckhaus*, in Vorbereitung.
- ²⁶⁾ ^{26a)} *H.-D. Beckhaus*, *G. Kratt*, *K. Lay*, *J. Geiselmann*, *C. Rüchardt*, *B. Kitschke* und *H. J. Lindner*, *Chem. Ber.* **113**, 3441 (1980). – ^{26b)} *T. Clark*, *T. McO. Knox*, *M. A. Kervey*, *H. Mackle* und *J. J. Rooney* *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2404 (1979).
- ²⁷⁾ Für die Resonanzenthalpie H_R errechnet sich aufgrund der Standardabweichung der Achsenabschnitte (jeweil $0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) eine Streubreite von $0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Weil ΔS^\ddagger der hypothetisch ungespannten Verbindung (am Achsenabschnitt) nicht genau bekannt ist, verzichten wir auf eine Angabe der Streubreite für H_R .
- ²⁸⁾ *B. K. Bauldlich*, *A. W. Garner*, *M. L. Hodges* und *J. W. Timberlake*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5856 (1975); *M. F. Dube* und *J. W. Timberlake*, *Tetrahedron* **36**, 1753 (1980), und zit. Lit.
- ²⁹⁾ *K. D. King* und *R. D. Goddard*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4504 (1975); *Int. J. Chem. Kinet.* **13**, 755 (1981).
- ³⁰⁾ ^{30a)} *W. v. E. Doering*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78**, 5279 (1981). – ^{30b)} *E. Schaumann* und *R. Ketcham*, *Angew. Chem.* **94**, 231 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982). – ^{30c)} *D. Bellus* und *G. Rist*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 194 (1974).
- ³¹⁾ *H. G. Viehe*, *R. Merenyi*, *L. Stella* und *Z. Janousek*, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979).
- ³²⁾ Die Druckdichte der von der Fa. Perkin-Elmer gelieferten Pfännchen erwies sich als störanfällig, weshalb neuerdings selbst entwickelte verschraubte Pfännchen aus Werkzeugstahl verwendet werden.

[192/82]